

Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf
aliphatische Diazoverbindungen
(Zur Kenntnis des Äthylensulfons)

(Auszug)

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen
zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
SURESH MAJMUDAR
aus Bombay/Indien

1958

Verlag Chemie, Weinheim / Bergstraße
1960

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juli 1958

Dekan: Universitätsprofessor Dr. R. Fleischmann

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Fiebelmann

Sonderdruck aus: Chemische Berichte 90, Seite 2106 — 2113 (1957)

93 Seite 1129 — 1137 (1960)



D 29

SONDERDRUCK AUS
CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

GERHARD HESSE, ERNST REICHOLD und SURESH MAJMUDAR

Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Diazoverbindungen, II

ÄTHYLENSULFON

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Chem. Ber. 90. Jahrg., 1957

Nr. 10, Seiten 2106 – 2113

GERHARD HESSE, ERNST REICHDOLD¹⁾ und SURESH MAJMUDAR²⁾Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Diazoverbindungen, II
ÄTHYLENSULFON

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

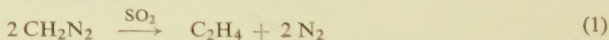
(Eingegangen am 4. Juni 1957)

In indifferenten Lösungsmitteln reagiert Diazomethan mit Schwefeldioxyd unter Bildung von monomerem Äthylensulfon. Dieses wird durch Barytwasser schon in der Kälte zu hydroxyäthansulfinsäurem Barium aufgespalten.

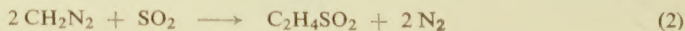
Seitdem H. STAUDINGER und F. PFENNINGER³⁾ aus Diphenyldiazomethan unter der Einwirkung von Schwefeldioxyd Tetraphenyläthylen erhalten haben, ist diese Reaktion mehrfach untersucht worden. Besonders H. KLOOSTERZIEL und H. J. BACKER⁴⁾ haben Wesentliches zur Aufklärung ihres Verlaufs beigetragen; sie haben sich auch eingehend mit dem zwischendurch gebildeten Sulfon und seinen merkwürdigen Verwandlungen beschäftigt. Verschiedene Diazomethane mit nur einem aromatischen Substituenten sind von L. V. VARGHA und E. KOVÁCS⁵⁾ untersucht worden. In dieser Reihe sind die Sulfone so unbeständig, daß auf ihre Isolierung verzichtet wurde. Wir haben sie versucht, konnten aber im Falle des Phenyl-äthyl-diazomethans auch nur das entsprechende Äthylen mit 56 % Ausbeute isolieren; daneben entstand das Azin des Propiophenons¹⁾.

Beim Diazomethan selbst ist unseres Wissens die Reaktion mit Schwefeldioxyd noch nicht untersucht worden. Nach dem oben Gesagten haben wir erwartet, daß hier das Sulfon überhaupt nicht mehr isoliert werden kann, die Umsetzung also auf eine katalytische Zersetzung des Diazokörpers in Äthylen (oder Polyäthylen) und Stickstoff hinauslaufen würde.

Diazomethan reagiert selbst bei -45° noch heftig mit Schwefeldioxyd. Die Analyse der gebildeten Gase zeigt aber, daß die katalytische Reaktion



nur in ganz untergeordnetem Maße eintritt, denn es wurden nur etwa 3% der theoretisch erwarteten Menge an Äthylen gefunden. In der Hauptsache wird ein recht beständiges schwefelhaltiges Umsetzungsprodukt gebildet (ca. 50 % d. Th.), für das wir im folgenden die Struktur des bisher unbekannten monomeren Äthylensulfons begründen. Es entsteht nach der summarischen Gleichung:



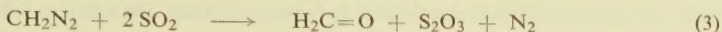
Die angegebene Ausbeute ist nur zu erhalten, wenn das Diazomethan an der Reaktionsstelle im Überschuß ist. Wir fanden es am zweckmäßigsten, Schwefeldioxyd langsam auf die Oberfläche seiner Lösung aufzublasen, wobei gerührt und gekühlt werden muß. STAUDINGER³⁾ hatte bereits beim Diphenyldiazomethan festgestellt, daß

¹⁾ Dissertat. Univ. Erlangen 1955. ²⁾ Dissertat. Univ. Erlangen 1957.

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 1941 [1916].

⁴⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **71**, 1235 [1952]. ⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 794 [1942].

die Umsetzung einen anderen Verlauf nimmt, wenn Schwefeldioxyd überwiegt. Er erhielt dann Benzophenon neben Stickstoff und freiem Schwefel, der wahrscheinlich aus dem Zerfall eines zwischendurch gebildeten Dischwefeltrioxyds stammt. Für Diazomethan selbst würde sich folgende Bruttoreaktion ergeben:

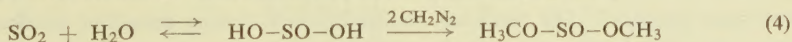


Auch hierfür haben wir Anzeichen. Im Infrarotspektrum unseres Sulfons wird eine schwache Bande gefunden, die auf eine Carbonylgruppe hinweist. Weiterhin ließ sich mit Schwefelkohlenstoff aus dem polymeren Destillationsrückstand spurenweise eine Substanz herauslösen, die wahrscheinlich Schwefel ist. Einen wesentlichen Anteil am gesamten Verlauf hat diese Nebenreaktion aber sicher nicht.

Nach der Bestimmung des gebildeten Stickstoffs decken diese drei Reaktionen etwa drei Viertel des gesamten Umsatzes in Petrolätherlösung. Ein beträchtlicher Teil davon ist noch in dem Teer enthalten, der bei der Destillation hinterbleibt und in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Wir vermuten, daß er neben anderen makromolekularen Stoffen das polymere Azin des Formaldehyds enthält. Die entsprechenden Ketazine entstehen allgemein als Nebenprodukte bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf aliphatisch-aromatisch substituierte Diazomethane⁵⁾. Die Bildung dieser Azine wird noch bei der Besprechung des Reaktionsverlaufs eine Rolle spielen. Beim Äthyl-cyclohexyl-diazomethan konnte außerdem ein schwefelhaltiges Zwischenprodukt gefaßt werden⁶⁾.

Die Umsetzung findet in ähnlicher Weise auch in Cyclohexan, Äther oder Aceton statt. Schwefeldioxyd katalysiert also den Angriff des Diazomethans auf diese sauerstoffhaltigen Lösungsmittel nicht merklich, wie das Licht es tut⁷⁾. Die Beteiligung von Radikalen am Reaktionsgeschehen halten wir deshalb für sehr unwahrscheinlich. Zur Herstellung des Äthylensulfons arbeitet man sogar am besten in Diäthyläther, in dem die Umsetzung weniger heftig und die Ausbeute merklich höher ist als in den Kohlenwasserstoffen.

Wenn die ätherische Diazomethanolösung auch nur Spuren von Wasser enthält, bildet sich Dimethylsulfid in beträchtlicher Menge. Offenbar verfällt die aus Schwefeldioxyd gebildete schweflige Säure einer normalen Methylierung nach



Auch in Gegenwart von Alkoholen finden wir abweichende Reaktionen, die z. Z. untersucht werden.

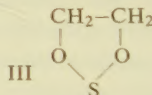
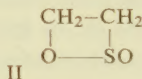
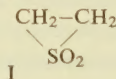
Die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2$ ist bei Raumtemperatur eine farb- und geruchlose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die im Kühlschrank erstarrt; die farblosen Kristalle schmelzen bei 19°. Mehrfach wiederholte kryoskopische Bestimmung in Benzol ergab stets das einfache Molekulargewicht. Die Substanz hält sich bei kühler Lagerung wochenlang ohne Abscheidung eines Polymeren, nimmt aber langsam den Geruch nach Schwefeldioxyd an. In verschlossenen Gefäßen kann Überdruck auftreten. Die Destillation ist nur im guten Vakuum möglich; von 60° ab beginnt die Abscheidung einer farb-

⁶⁾ G. HESSE und E. REICHOLD, vgl. die vorhergehende Arbeit, Chem. Ber. **90**, 2101 [1957].

⁷⁾ H. MEERWEIN, H. RATHJEN und H. WERNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1610 [1942]; H. MEERWEIN, H. DISSELNKÖTTER, F. RAPPEN, H. v. RINTELEN und H. VAN DE VLOED, Liebigs Ann. Chem. **604**, 151 [1957].

losen festen Masse, die sich in Flocken zu Boden setzt. Nach der Analyse und in allen Eigenschaften entspricht sie dem polymeren Äthylensulfon⁸⁾. Das Monomere löst sich leicht in Wasser und in den meisten organischen Flüssigkeiten, schwer in Äther und Cyclohexanol, nicht nachweisbar in gesättigten Kohlenwasserstoffen. Für das Polymere ist noch kein Lösungsmittel gefunden worden. Mit konz. Salpetersäure kann das Monomere ohne sichtbare Veränderung erhitzt werden. In der Kälte greift auch konz. Schwefelsäure nicht an, zersetzt die Substanz aber beim Erwärmen unter Dunkelfärbung und Bildung unangenehm riechender Dämpfe, in denen Schwefeldioxyd nachgewiesen werden kann. Kaliumhydroxyd und Alkalimetalle zersetzen bereits in der Kälte, wobei ein sehr übler Geruch auftritt. Beim Erwärmen wirkt auch verdünnte Lauge in gleicher Weise. Bromwasser wird rasch entfärbt.

Hinweise auf die angenommene Struktur eines cyclischen Sulfons sind neben der Analogie zur Tetraphenylverbindung die gute Beständigkeit gegen Säuren, die Löslichkeit in Wasser und den niederen Alkoholen und die thermische Zersetzung, bei der Äthylen und Schwefeldioxyd gebildet werden. Auch der relativ hohe Schmelzpunkt spricht dafür. Trotzdem sind nach Bildung und Zerfall folgende drei Strukturformeln möglich:



Zunächst wurde versucht, das monomere Äthylensulfid⁹⁾ zum Sulfon zu oxydieren. Dieses neigt sehr zur Polymerisation, aber wir fanden im Methylenblau einen ausgezeichneten Stabilisator. Mit diesem Zusatz wie ohne ihn gab die Oxydation durch Benzopersäure¹⁰⁾ in Chloroform bei -15° nur eine farblose feste Masse, die alle Eigenschaften von polymerem Äthylensulfon⁸⁾ hatte. Auch mit Benzoylperoxyd, Hydroperoxyd oder Kaliumpermanganat konnte kein anderes Ergebnis erhalten werden. Auch 1,4-Dithian gibt bei der Oxydation mit Hydroperoxyd offensichtlich nicht das entsprechende Bis-sulfon, sondern ein über 330° schmelzendes Polymerisat, das dem unsrigen gleicht¹¹⁾.

Sodann sollte die Verbindung mit Lithiumalanat zum monomeren Äthylensulfid reduziert werden¹²⁾. Die Reaktion mußte durch Kühlung gemäßigt werden; sie gab dennoch lediglich polymeres Äthylensulfid. Hierdurch wird Struktur III ausgeschlossen, denn mit der Entfernung aller Sauerstoffatome müßte, wenn sie zuträfe, der Schwefel seinen Zusammenhang mit dem Kohlenstoff verlieren.

Wesentlich weiter brachte uns der alkalische Abbau. E. STUFFER¹³⁾ hat die Bedingungen festgestellt, die erfüllt sein müssen, damit Sulfone durch Alkalien leicht

⁸⁾ H. STAUDINGER und B. RITZENTHALER, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 455 [1935].

⁹⁾ K. DACHLAUER und L. JACKEL, I.G. FARBENINDUSTRIE AG., Dtsch. Reichs-Pat. 636 708 v. 24. 9. 36; Frdl. **23**, (1), 35; TH. WAGNER-JAUREGG, Liebigs Ann. Chem. **561**, 87 M. G. [1949]; ETTlinger, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4792 [1950].

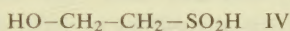
¹⁰⁾ L. N. LEWIN, J. prakt. Chem. [2] **118**, 282 [1928].

¹¹⁾ E. FROMM und B. UNGAR, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 2288 [1923].

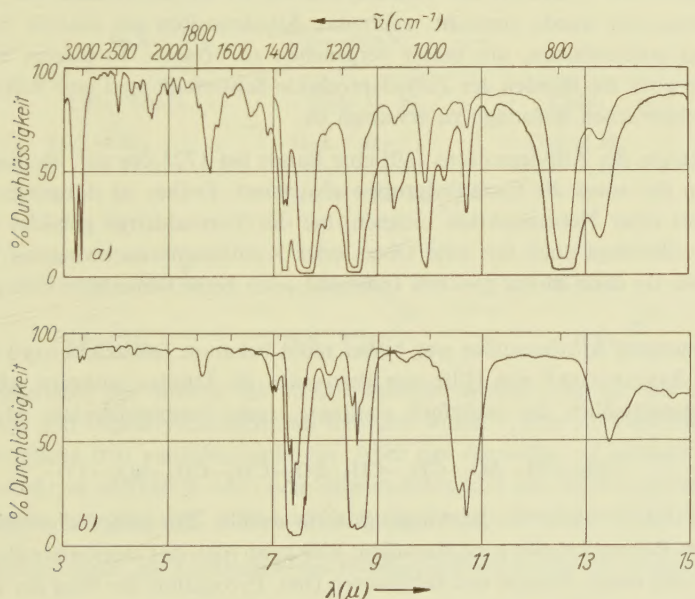
¹²⁾ F. G. BORDWELL und W. H. MCKELIN, Chem. Engng. News **28**, 3328 [1950]; J. Amer. chem. Soc. **73**, 2251 [1951].

¹³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 1408, 3226 [1890]; s. a. G. W. FENTON und C. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] **1928**, 3127; **1929**, 2338; **1930**, 705.

spaltbar sind. Es muß am benachbarten Kohlenstoffatom eine „stark negative“ Gruppe, insbesondere eine zweite Sulfongruppe, stehen. Diese Regel sollte auch dann zutreffen, wenn die beiden Sulfongruppen gewissermaßen in eine zusammengefaßt sind; die Neigung aller bekannten Dreiringe zu Spaltungsreaktionen dürfte die Reaktion noch erleichtern. In der Tat wird unsere Verbindung durch Barytwasser schon in der Kälte leicht gespalten. Neben wenig Bariumsulfid und Äthylen, das durch seine Reaktion mit Bromwasser nachgewiesen werden konnte, wird in guter Ausbeute ein prächtig kristallisiertes Bariumsalz $C_4H_{10}O_6S_2Ba$ erhalten. Von dem bekannten äthansulfonsauren Barium unterscheidet es sich charakteristisch durch seine Unbeständigkeit gegen Kaliumpermanganat sowie seine Löslichkeit in Wasser und in Äthanol. Bereits von 50° an zerfällt es in Bariumsulfid und Äthylen. Noch unbeständiger ist das Kupfer(II)-Salz, das man aus der wäßrigen Lösung des Bariumsalzes durch doppelte Umsetzung mit Kupfersulfat erhält. Wegen dieser Neigung zur Äthylenbildung geben wir der zugrunde liegenden Säure die Struktur IV einer 1-Hydroxy-äthansulfinsäure-(2).



Hydroxy-sulfinsäuren sind die charakteristischen Spaltstücke bei der alkalischen Aufspaltung der Sulfone ¹⁴⁾.



IR-Spektren des Äthylensulfons, flüssig (a) und des Dimethylsulfons, dampfförmig bei 200° (b). Perkin-Elmer-Gerät D 21 mit Natriumchlorid-Prisma

Eine weitere Bestätigung wurde schließlich durch den Vergleich des Infrarotspektrums unserer Verbindung (Abbild. a) mit dem des Dimethylsulfons (Abbild. b)) er-

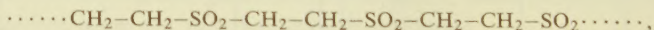
¹⁴⁾ E. BAUMANN und G. WALTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 1124 [1893].

halten¹⁵⁾. Es hat zwei sehr intensive Banden bei den Wellenzahlen 1310 und 1168/cm, die sich analog beim Dimethylsulfon (1352 und 1163/cm) finden. Entsprechende Banden werden beim Schwefeldioxyd bei 1334 und 1145/cm beobachtet; sie müssen den beiden Valenzschwingungen der Sulfongruppe zugeschrieben werden. Die beiden weiteren kräftigen Banden bei den Wellenzahlen 1008 und 769/cm ordnen wir zweien von den drei möglichen Valenzschwingungen des Dreirings zu; die dritte liegt nicht mehr im Meßbereich des verwendeten Spektrometers. Diese Banden fügen sich recht gut in die Reihe der Frequenzen anderer Dreiringe ein¹⁶⁾. Ein besonders wichtiger Beleg für das Vorhandensein eines Dreirings ist in der Frequenzlage der CH-Valenzschwingungen bei 3102 und 3015/cm zu sehen. Diese Banden liegen bei normalen Methylengruppen niedriger, nämlich bei ca. 2930 und 2850/cm. Bei allen Dreiringen findet man aber Wellenzahlen von ca. 3100 und 3000/cm. Wie von TH. FÖRSTER¹⁷⁾ gezeigt wurde, beruht dieser Effekt auf der Verbiegung der Valenzrichtungen am Kohlenstoffatom infolge der Ringspannung. Er macht sich in schwächerem Maße noch am Vierring bemerkbar, fehlt aber beim Fünf- und Sechsring. Ein Vergleich mit den CH-Frequenzen des Dimethylsulfons ist nicht sinnvoll, da es sich hier um Methylgruppen und nicht um Methylengruppen handelt — diese sind stets etwas verschieden.

Das abgebildete Spektrum des Dimethylsulfons ist im Gaszustand bei ca. 200° aufgenommen. Es wurde versucht, auch das Äthylensulfon als Dampf bei dieser Temperatur aufzunehmen, um besser vergleichen zu können. In diesem Spektrum dominieren aber die Banden der Zerfallsprodukte Schwefeldioxyd und Äthylen, was nach den chemischen Befunden zu erwarten ist.

Im Spektrum des Äthylensulfons fällt eine Bande bei 1723/cm auf. Sie liegt in der Gegend, in der sonst die Carbonylgruppe absorbiert. Früher ist dargelegt worden, daß wir mit einer Nebenreaktion rechnen, bei der Formaldehyd gebildet wird. Es kann sich allerdings auch um eine Ober- oder Kombinationsschwingung handeln, jedoch sollte sie dann in der gleichen Intensität auch beim Dimethylsulfon gefunden werden.

Das monomere Äthylensulfon war bisher nicht bekannt. Schwefeldioxyd läßt sich zwar nach STAUDINGER⁸⁾ mit Hilfe von Peroxyden an Äthylen anlagern, aber dabei entsteht ausschließlich das mehrfach erwähnte, recht hochmolekulare Mischpolymerisat



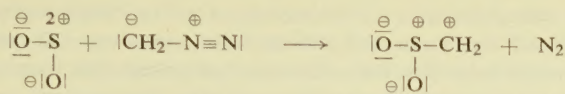
das beim Erhitzen wieder in die Ausgangsstoffe zerfällt. Ein entsprechendes makromolekulares Polysulfon gibt auch Butadien; hier kann man das monomere Ringsulfon erhalten, wenn durch Zugabe von Inhibitoren (bes. Pyrogallol) der Weg der Reaktion über Radikale ausgeschlossen wird. Tut man das gleiche beim Äthylen, so findet überhaupt keine Einwirkung mehr statt.

15) Herrn Dozent DR. W. LÜTTKE (Freiburg/Br.) danken wir herzlich für die Anfertigung und Deutung der Infrarotspektren.

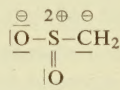
16) K. W. F. KOHLRAUSCH, Ramanspektren, Akad. Verl.-Ges., Leipzig 1943.

17) TH. FÖRSTER, Z. physik. Chem., Abt. B 43, 58 [1939].

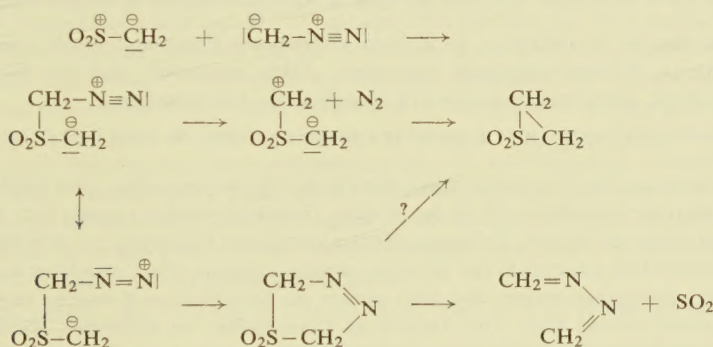
Die Umsetzung von Diazomethan mit Schwefeldioxyd führt wahrscheinlich über das Sulfen^{3, 4)}:



In diesem stehen für die Anlagerung eines zweiten Moleküls Diazomethan drei stark polarisierte Doppelbindungen zur Verfügung, zwei S=O und eine S=C-Bindung. Die von KLOOSTERZIEL und Mitarb.⁴⁾ angenommenen Grenzformen würden die Bindung des zweiten Diazomethans am Sauerstoff erwarten lassen, nicht am Schwefel. Daher ist nach unserer Meinung eine weitere hinzuzufügen, die man als Ylidform bezeichnen kann¹⁸⁾ (siehe nebenstehende Formel).



Hier addiert sich ein zweites Molekül der Diazoverbindung am Schwefelatom der polaren S—C-Bindung. Anschließend kann entweder Stickstoff abgespalten werden und das gebildete Zwitterion sich zum Sulfon cyclisieren, oder es kann aus einem anderen mesomeren Zustand heraus der Stickstoff mit in den Ring einbezogen werden. Das im Falle des Äthyl-cyclohexyl-diazomethans von uns isolierte cyclische Azosulfon zerfällt dann in Schwefeldioxyd und das Azin einer Carbonylverbindung.



Die Umsetzung der Sulfene mit Diazomethanen verläuft also so, wie es für Diphenylketen und Diphenyldiazomethan vermutet wurde³⁾; eine unmittelbare Kohlenstoffverknüpfung tritt zunächst nicht ein. Aber das Azosulfon ist weniger stabil als das Azoketon; es zerfällt je nach den Substituenten und den Reaktionsbedingungen unter Abgabe von Stickstoff oder von Schwefeldioxyd oder von beiden.

S. MAJMUDAR dankt der ALEXANDER-VON-HUMBOLDT-STIFTUNG für ein Stipendium.

18) G. WITTIG, Angew. Chem. 63, 15 [1951].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Diazomethan: Aus 55 g Nitrosomethylharnstoff, 47 g Kaliumhydroxyd in 115 ccm Wasser und 550 ccm Äther wurde bei -10° eine Diazomethanlösung bereitet¹⁹⁾ und 2 Stdn. über Kaliumhydroxyd getrocknet. Die Umsetzung geschah in einem Rundkolben (1 l) mit gasdicht eingeführtem Rührer, Thermometer und Zu- und Ableitungsrohr für Gase; ersteres endete über dem Flüssigkeitsspiegel. Unter Rühren wurde die *Diazomethanlösung* (525 ccm mit 18.2 g) auf -10° gekühlt und dann *Schwefeldioxyd* aufgeblasen. Nach 2 Stdn. war bei dieser Temperatur die Lösung entfärbt und die Gasentwicklung darin beendet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine farblose Flüssigkeit mit einigen weißen Flocken darin. Daraus ließ sich bei $45^{\circ}/40$ Torr ein esterartig riechendes farbloses Destillat erhalten (1.3 g), das sich als *Dimethylsulfid* erwies.

$C_2H_6O_3S$ (110.1) Ber. C 21.82 H 5.46 S 29.09 Gef. C 21.97 H 5.47 S 28.73

Der Rückstand (12.4 g) gab bei $64^{\circ}/0.3$ Torr ein farbloses Destillat (10.3 g, entspr. 53 % d. Th.), das im Kühlschrank erstarrte, Schmp. 19° . Das *Äthylensulfon* kann aus Äthanol/Methanol umkristallisiert werden. Zur Analyse wurde noch einmal destilliert.

$C_2H_4O_2S$ (92.1) Ber. C 26.08 H 4.38 O 34.71 S 34.81
Gef. C 25.90, 26.08 *) H 4.51, 4.96 *) O 34.51 *) S 34.45 *)
Mol.-Gew. 95; 97.7 (kryoskop. in Benzol)

Die mit *) bezeichneten Werte sind mit einem in Petroläther hergestellten Präparat erhalten worden.

Der bei der Rektifikation im Kolben verbleibende Rückstand wurde nacheinander mit Methanol, Schwefelkohlenstoff und absol. Äther gewaschen und bei Raumtemperatur i. Hochvak. getrocknet; er erwies sich als polymeres Äthylensulfon.

$(C_2H_4O_2S)_x$ Ber. C 26.08 H 4.38 S 34.81 Gef. C 26.62 H 4.66 S 34.38

Gasanalyse: Die Apparatur wurde dazu in der Weise abgeändert, daß wahlweise Kohlendioxyd oder Schwefeldioxyd in den Kolben eingeleitet werden konnte. Das Ableitungsrohr führte in ein mit 30-proz. Kalilauge gefülltes graduirtes Gasometer, in dem die entstehenden neutralen Gase gesammelt und gemessen werden konnten. Die Umsetzung wurde in Petrolätherlösung vorgenommen, weil diese rascher mit Schwefeldioxyd reagiert und auch leichter getrocknet werden kann. Um Verluste an Diazomethan zu vermeiden, wurde die Lösung durch einen Tropftrichter erst eingelassen, nachdem alle Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war. 2.003 (3.071) g Diazomethan in 150 (230) ccm Petroläther gaben 788 (1175) ccm Gasgemisch (0° , 760 mm), davon 16 (23.5) ccm durch Bromwasser absorbierbar. Das sind 72.2 (71.2) % Stickstoff und 2.95 (2.86) % Äthylen, bezogen auf Gleichung (1).

Reduktion mit Lithiumalanat: Zu einer Suspension der berechneten Menge Lithiumalanat in Dioxan wurde das Äthylensulfon innerhalb von 10 Min. zugegeben und die Temperatur dabei durch Kühlung auf 20° gehalten. Überschüssiges Reduktionsmittel wurde anschließend durch Zutropfen von Wasser zersetzt. Aus der organischen Phase konnte durch Destillation kein Äthylensulfid erhalten werden. Die ausgeschiedene feste, farblose Masse wurde mit verd. Salzsäure von anorganischen Stoffen befreit, dann mit warmem Wasser, Methanol, Äthanol, Cyclohexan, Benzol, Schwefelkohlenstoff und absol. Äther gewaschen, getrocknet und analysiert.

$(C_2H_4S)_x$ Ber. C 40.00 H 6.66 Gef. C 40.60 H 6.86

*) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

¹⁹⁾ F. ARNDT und J. AMENDE, Z. angew.Chem. **43**, 445 [1930]; H. MEERWEIN, H. RATHJEN und H. WERNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1616 [1942].

Oxydation von Äthylensulfid: Zu einer Lösung von *Benzopersäure* in Chloroform (geringer Überschuß) wurde bei -15° monomeres *Äthylensulfid*⁹⁾ zugegeben. Eine auffallende Temperaturerhöhung trat nicht ein. Im Laufe von 5 Stdn. schied sich eine amorphe farblose Substanz aus, die abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat konnte durch Destillation kein Sulfon erhalten werden. Der Niederschlag ließ sich nicht umlösen; er verhielt sich wie das Polyäthylensulfon von STAUDINGER⁸⁾. Ein entsprechender Versuch mit Benzoylperoxyd, ohne und mit Methylenblau als Stabilisator, gab ein sehr ähnliches Polymeres und ebenfalls keine Spur eines destillierbaren Reaktionsprodukts.

Äthylensulfid, das mit ein wenig Methylenblau angefärbt war, wurde tropfenweise zu vorgekühltem (-15°) 30-proz. *Hydroperoxyd* gegeben (20% Überschuß). Die Reaktion setzte heftig ein; die Temperatur wurde durch weitere Kühlung auf -5° gehalten. Als die Wärmentwicklung vorüber war, wurde noch 1 Stde. gerührt. Die ausgeschiedene farblose Substanz hatte ähnliche Eigenschaften wie bei den anderen Oxydationsversuchen. Im Filtrat wurde überschüss. Hydroperoxyd mit Mangandioxyd zersetzt, wieder filtriert und fraktioniert destilliert. Auch hier konnte kein monomeres Sulfon gefunden werden.

Das bei diesen Versuchen erhaltene Polymere ist ein farbloses amorphes Pulver ohne definierten Schmelzpunkt; durch Säuren oder Laugen wird es in der Kälte nicht angegriffen, selbst nicht durch konz. Schwefelsäure.

1-Hydroxy-äthan-2-sulfinsaures Barium: 4.0 g monomeres *Äthylensulfon* wurden in 20 ccm Wasser gelöst und die filtrierte Lösung von 8 g *Bariumhydroxyd* (ber. 3.7) in 100 ccm Wasser zugesetzt. Die Temperatur wurde auf $20-25^{\circ}$ gehalten (Wasserkühlung). Man beobachtete eine geringe Gasentwicklung (Äthylen) und die Ausscheidung eines farblosen Niederschlags von Bariumsulfid. Nach etwa 1 Stde. wurde Kohlendioxyd eingeleitet, um das überschüss. Bariumhydroxyd zu entfernen. Dann wurde filtriert und bei höchstens 35° trocken gedampft. Der farblose Rückstand löste sich leicht in Wasser; auf Zusatz von Äthanol kristallisierten farblose hexagonale Blättchen aus, deren Abscheidung bei -15° vervollständigt wurde (5.5 g, 71% d. Th.). Höhere Temperatur (90°) oder großer Alkaliüberschuß gab geringere Ausbeute. Das Salz hat keinen Schmelzpunkt. Oberhalb von 50° zerfällt es rasch in Äthylen und Bariumsulfid. In der Kälte ist es gegen Bromwasser beständig, reagiert aber sowohl in neutraler als auch in saurer Lösung schnell mit Kaliumpermanganat.

$\text{BaC}_4\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$ (355.5) Ber. C 13.50 H 2.84 Ba 38.64 Gef. C 13.58 H 3.04 Ba 39.02

Die freie Säure wurde bisher nicht in reinem Zustand isoliert. Sie ist aber jedenfalls in der Lösung enthalten, die bei vorsichtigem Zusatz der berechneten Menge kalter verd. Schwefelsäure erhalten wird. Dabei tritt noch kein Geruch nach Schwefeldioxyd auf. Beim Erwärmen mit starken Säuren erhält man schweflige Säure und Äthylen. Mit den Sulfaten von Kalium, Natrium, Kupfer(II) und Eisen(II) erfolgt in Wasser doppelte Umsetzung zu Bariumsulfat und den entsprechenden Salzen der Hydroxyäthansulfinsäure. Das meergrüne Kupfersalz ist so unbeständig, daß es sich schon beim Versuch der Isolierung zu einer blauen, kohlenstofffreien Substanz (Kupfer(II)-sulfid?) zersetzt, die bereits mit verdünnten Säuren in der Kälte Schwefeldioxyd entwickelt.

SONDERDRUCK AUS
CHEMISCHE BERICHTE
Fortsetzung der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

GERHARD HESSE und SURESH MAJMUDAR

Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Diazoverbindungen, III

Ester der schwefligen und selenigen Säure

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Chem. Ber. 93. Jahrg. 1960

Nr. 5, Seiten 1129—1137

VERLAG CHEMIE • GMBH • WEINHEIM/BERGSTR.

GERHARD HESSE und SURESH MAJMUDAR¹⁾Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Diazoverbindungen, III ²⁾

Ester der schwefligen und selenigen Säure

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 31. Dezember 1959)

Aliphatische Diazoverbindungen reagieren mit alkoholischen Lösungen von Schwefeldioxyd oder Selendioxyd unter Bildung „symmetrischer“ Schwefligsäure- bzw. Selenigsäureester. Auch gemischte Ester sind auf diese Weise leicht zugänglich. Beim Erhitzen zerfallen sie unter Bildung der entsprechenden Äther. Dies tritt besonders bei den Selenigsäureestern so leicht ein, daß eine katalytische Verätherung der Alkohole durch die Diazoverbindungen möglich wird.

Diazomethan setzt sich in indifferenten Lösungsmitteln selbst bei -40° noch rasch mit Schwefeldioxyd um. In der Hauptsache erhält man Äthylensulfon²⁾, das nach der verbesserten Vorschrift in einer Ausbeute von 70% d. Th. isoliert werden kann (S. 1133). Dabei ist vollkommener Wasserausschluß wesentlich, sonst wird Dimethylsulfid in beträchtlicher Menge gebildet²⁾. In dieser Arbeit soll über das Verhalten alkoholischer Lösungen von Schwefeldioxyd und Selendioxyd gegen aliphatische Diazoverbindungen berichtet werden.

G. BAUMÉ und G. P. PAMFIL³⁾ sind der Ansicht, daß Schwefeldioxyd in Alkoholen nur solvatisiert vorliegt. Dagegen haben L. B. GUSS und J. M. KOLTHOFF⁴⁾ aus acidimetrischen Titrationen und colorimetrischen Studien geschlossen, daß neben den Komponenten auch die sauren Ester der schwefligen Säure vorhanden sein müssen, entsprechend dem Gleichgewicht:



Sie lassen sich zwar nicht isolieren, wohl aber sind Alkalisalze davon bekannt⁵⁾.

Erwartungsgemäß reagieren alkoholische Lösungen von Schwefeldioxyd rasch unter Stickstoffentwicklung und Entfärbung mit Diazomethan. Neben wenig Äthylensulfon erhält man *neutrale Ester der schwefligen Säure*, einerseits mit dem eingesetzten Alkohol, andererseits mit Methanol; außerdem können in vielen Fällen noch die Methyläther der Alkohole isoliert werden (Tab. 1).

In allen Klassen aliphatischer Alkohole erhält man auf diese Weise bequem die gemischten Schwefligsäureester in vorzüglicher Reinheit. Nach orientierenden Versuchen reagieren andere Diazo-alkane entsprechend; die Reaktion ist also nicht

1) S. MAJMUDAR, Dissertat. Univ. Erlangen, 1957.

2) II. Mitteil.: G. HESSE, E. REICHOLD und S. MAJMUDAR, Chem. Ber. **90**, 2106 [1957].

3) J. Chim. physique **12**, 256 [1914].

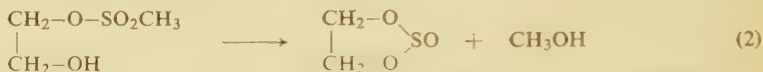
4) J. Amer. chem. Soc. **66**, 1484 [1944].

5) Beilstein, Handb. d. organ. Chem. **1**, 282.

Tab. 1. Reaktionen alkoholischer Schwefeldioxydlösungen mit Diazomethan

Alkohol R-OH	Ester RO-SO-OCH ₃		Äther R-O-CH ₃		Äthylensulfon C ₂ H ₄ SO ₂ Ausb. (%)
	Sdp./Torr	Ausb. (%)	Sdp./Torr	Ausb. (%)	
Methanol	46°/40	47	—	—	—
Äthanol	40°/12	48	—	—	9
Isopropylalkohol	42°/12	63	—	—	12
tert.-Butylalkohol	58°/12	63	—	—	13
Cyclohexanol	65°/0.3	64	35°/11	14	nicht isoliert
Glykol	—	—	38°/20	16	—
Benzylalkohol	81°/0.1	11	72°/11	7.5	nicht isoliert
Benzhydrol	—	—	—	—	40

auf Alkyl-methyl-sulfite beschränkt. Äthylenglykol und vermutlich auch andere α -Glykole reagieren weiter; primär gebildetes Monomethylsulfite geht durch innere Umesterung⁶⁾ nach Gleichung (2)



in cyclisches Glykolsulfite⁷⁾ über. Hierbei dürfte Schwefeldioxyd oder seine mit den vorhandenen Alkoholen gebildeten sauren Ester katalytisch wirken. Glykol und Schwefeldioxyd allein — ohne Diazomethan — bilden diesen Ester nicht.

Besondere Verhältnisse liegen bei den aromatischen Alkoholen vor. Benzhydrol setzt sich auffallend träge um und wird zum größten Teil unverändert zurückerhalten. Hier reagiert Diazomethan bevorzugt in der gleichen Weise mit Schwefeldioxyd wie in indifferenten Lösungsmitteln, und man erhält kaum weniger Äthylensulfon als in Kohlenwasserstoffen (43% d. Th.)²⁾. Vermutlich liegt Gleichgewicht (1) hier mehr auf der Seite der Spaltung als in der aliphatischen Reihe.

Von diesen gemischten Estern der schwefligen Säure sind bisher nur wenige beschrieben⁸⁾. Genauer untersucht ist unseres Wissens nur Methyl-äthyl-sulfite⁶⁾, das aus Chlor-sulfinsäure-äthylester und Methanol erhalten wurde.

Der entstehende Chlorwasserstoff muß schon während der Umsetzung durch die berechnete Menge Pyridin neutralisiert werden, sonst erhält man durch Umesterung zugleich die beiden einfachen Ester, die sich bei der nachfolgenden Destillation nicht abtrennen lassen. Andererseits lagert Pyridin wie andere tertiäre Basen die Schweflige-säure-ester sehr leicht in Alkylsulfonsäure-ester um. Die offenbar recht geringe Ausbeute läßt vermuten, daß dies auch bei der genannten Darstellungsmethode für Methyl-äthyl-sulfite nicht ganz vermieden werden kann.

Die schönen Versuche von VOSS⁶⁾ zur Umlagerung der symmetrischen Schweflige-säureester durch Basen scheinen späteren Bearbeitern entgangen zu sein. Die Ausbeuten bei den Versuchen von BISSINGER⁹⁾ mit Tri-n-butylamin sind niedriger.

⁶⁾ W. VOSS und E. BLANKE, Liebigs Ann. Chem. **485**, 271 [1931].

⁷⁾ R. MAJIMA und H. SIMANUKI, Proc. Imp. Acad. [Tokyo] **2**, 544; C. **1927**, 2415.

⁸⁾ E. BOURGEOIS und A. VANDE CASTELLE, Bull. Soc. chim. Belgique **36**, 149 [1927]; C. **1927** I, 2980.

⁹⁾ W. E. BISSINGER, F. E. KUNG und CH. W. HAMILTON, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3940 [1948].

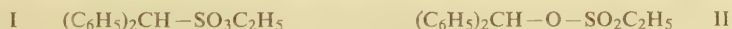
Die neu hergestellten Stoffe sind farblose Flüssigkeiten von esterartigem Geruch. Gegen Wasser sind sie bemerkenswert beständig, werden aber in Gegenwart von Säuren oder Laugen rasch gespalten. Mit starken Laugen setzt die Reaktion schon in der Kälte unter Selbsterwärmung ein. Nach dem Abklingen, bei höheren Gliedern nach anschließendem Erwärmen auf dem Wasserbad, kann man das gebildete Sulfit jodometrisch in der üblichen Weise titrieren und so eine *Schwefelbestimmung* durchführen, die den Gesamtschwefel der Verbindungen ergibt.

Nur die niederen Glieder lassen sich unter Atmosphärendruck unzersetzt destillieren. Bei stärkerem Erhitzen zerfallen alle in Schwefeldioxyd und die Methyläther der eingesetzten Alkohole:



Diese Spaltung tritt so leicht ein, daß die Isolierung der höheren Glieder Schwierigkeiten macht. Beim Äthylenglykol tritt sie in Konkurrenz zu Reaktion (2) und stützt die Auffassung, daß auch hier zunächst ein gemischter Monomethylester der schwefligen Säure gebildet wird. Neben Glykolsulfit wurde Glykol-monomethyläther in etwa der gleichen Ausbeute isoliert.

Aus der Umsetzung von *Diphenyldiazomethan* mit Äthanol und Schwefeldioxyd haben H. STAUDINGER und F. PFENNINGER¹⁰⁾ eine Verbindung erhalten, die sie als Äthylester der Diphenylmethansulfonsäure ansprachen. Auch dieser Stoff zerfällt oberhalb von 120° glatt gemäß Gleichung (3) in Benzhydryl-äthyl-äther und Schwefeldioxyd. Von einem Sulfonsäureester würde man viel eher den Zerfall in die Sulfonsäure und Äthen erwarten. Auch läßt sich durch 4stdg. Erhitzen mit starker Kalilauge aller Schwefel als Sulfit erhalten. Beide Reaktionen sprechen mehr für Struktur II eines Esters der schwefligen Säure als für die bisher angenommene Formel I



Andererseits ist die STAUDINGERSche Verbindung gegen verdünnte Laugen weniger empfindlich als andere Schwefligsäureester. Eine merkbare Umsetzung tritt erst beim Erwärmen ein. Dabei wird aber zunächst nur Äthanol abgespalten und die freie schwefelhaltige Säure gebildet, die man auch direkt aus Diphenyldiazomethan und Schwefeldioxyd in wasserhaltigen Lösungsmitteln bekommt. Wenn hierbei keine Umlagerung eintritt, so wäre dies der erste saure Ester der schwefligen Säure, der in Substanz isoliert werden kann. Die endgültige Entscheidung zwischen den beiden Formeln dürfte auf spektroskopischem Wege zu erbringen sein.

Auch einige neutrale *Ester der selenigen Säure**) konnten durch Einwirkung von Diazomethan auf alkoholische Lösungen von Selendioxyd erhalten werden. Rein dargestellt wurden nur die niedrigsten Glieder:

	Sdp./Torr	Ausb. (% d. Th.)
Dimethylselenit	66°/12	34
Methyl-äthyl-selenit	72°/11	41

*) *Anm. b. d. Korr.*: Herr Kollege A. SIMON hatte die Freundlichkeit, uns auf seine ausführliche Bearbeitung der Selenigsäureester hinzuweisen, die demnächst in der Z. anorg. allg. Chemie erscheint. Das von ihm und R. PAETZOLD erhaltene Dimethylselenit ist nicht lichtempfindlich.

¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1941 [1916].

Es sind farblose Flüssigkeiten von beißendem Geruch. An der Luft rauchen sie und zersetzen sich dabei. Sie sind in hohem Grade lichtempfindlich; daher mußte die ganze präparative Bearbeitung in der Dunkelkammer bei schwachem Licht vorgenommen werden. Auf der Haut rufen sie Ekzeme hervor, die aber gutartig waren und ohne besondere Behandlung rasch abheilen. Beim Erhitzen zerfallen sie noch leichter als die Schwefligsäureester in die Äther und Selendioxyd. Aus einem Ansatz mit Äthylenglykol konnte nur Glykol-dimethyläther erhalten werden.

Führt man die beschriebenen Reaktionen bei höherer Temperatur durch, so erfolgt der thermische Zerfall schon während der Bildung und man kommt zu einer *katalytischen Methylierung* der Alkohole durch Diazomethan unter Mitwirkung von Schwefel- oder Selendioxyd. Die Reaktion ist zwar präparativ brauchbar, aber durch die elegantere Katalyse mit Borfluorid¹¹⁾ inzwischen überholt.

Diazoessigester verhält sich im Prinzip wie Diazomethan, aber die Umsetzung kommt erst bei höherer Temperatur in Gang (Tab. 2). Unter diesen Bedingungen reagiert der Alkohol oft spontan, wenn der Ansatz die passenden Verunreinigungen enthält¹²⁾. In Gegenwart von Schwefeldioxyd besteht diese Unsicherheit nicht mehr, und auch ganz reiner Diazoessigester führt die meisten primären Alkohole leicht und sehr glatt in die Alkoxy-essigester über:



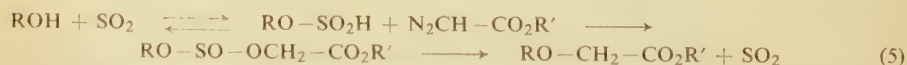
Sekundäre und tertiäre Alkohole reagieren sehr viel langsamer und erst unter Bedingungen, wo der Radikalzerfall des Diazoessigesters merkbar wird. Man erhält dann komplexe Gemische. Vielleicht läßt sich diese Katalyse zur auswählenden Verätherung primärer Hydroxylgruppen präparativ ausnutzen.

Tab. 2. Reaktionen von Alkoholen mit Diazoessigester und Schwefeldioxyd

Alkohol	Reaktionsbedingungen		Alkoxy-essigester	
	Temp.°C	Dauer (Std.n.)	Sdp./Torr	Ausb. (%)
Methanol	50	1/2	42°/12	98
Äthanol	55	1/2	52°/12	93
Äthylen- glykol	30	4	68°/0.1	45 % Mono-ester
Cyclohexanol	110	4	108°/0.1	22 % Di-ester
Propylalkohol	82	10	65°/0.1	26 % als Amid isoliert
tert.-Butylalkohol	82	6		

Wieder nimmt Äthylenglykol insofern eine Sonderstellung ein, als es fast explosionsartig reagiert. Man muß anfangs kühlen. Hier ließen sich die Ausbeuten zweifellos noch erhöhen, aber wir haben keinen Wert darauf gelegt, die Reaktion präparativ durchzuarbeiten.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch diese Reaktionen über Schwefligsäureester führen:



¹¹⁾ E. MÜLLER und W. RUNDEL, Angew. Chem. **70**, 105 [1958]; E. MÜLLER, M. BAUER und W. RUNDEL, Z. Naturforsch. **14b**, 209 [1959].

¹²⁾ TH. CURTIUS und N. SCHWAN, J. prakt. Chem. [2] **51**, 353 [1895]; TH. CURTIUS, ebenda [2] **95**, 168 [1917].

Sie ließen sich aber in keinem Fall isolieren. Bei Anwendung von Selendioxyd konnte der sehr zersetzliche Ester $C_2H_5O-SeO-OCH_2-CO_2C_2H_5$ annähernd rein erhalten werden, der bei jeder Rektifikation i. Vak. wieder von neuem Selendioxyd ausscheidet und die entsprechende Menge Äthoxyessigsäure-äthylester bildet. Noch unbeständiger war die entsprechende Verbindung aus Methanol; sie konnte nicht mehr isoliert werden.

Man sollte annehmen, daß Phenol als eine bereits saure Verbindung nur sehr geringer katalytischer Nachhilfe bedarf, um von Diazoessigester „alkyliert“ zu werden. Aber Schwefeldioxyd leistet diese Hilfe nicht. Es vermag nicht mehr im Sinne unserer Theorie den erforderlichen sauren Schwefligsäureester zu bilden. Ebenso wenig ist die „Kohlenstoffsäure“ Malonester dazu imstande. Das stärker basische Anilin dagegen ließ sich wieder sehr leicht umsetzen und gab Phenylglycin-äthylester¹³⁾ in einer Ausbeute von 94% d. Th.

Für einen orientierenden Versuch mit Tellurdioxyd wurde Äthylenglykol gewählt, da dieses Oxyd sich in den einfachen Alkoholen kaum löst.

Eine sichtbare Reaktion beginnt, unter Tellurabscheidung, erst bei 100°. Die Isolierung von [β -Hydroxy-äthoxy]-essigsäure-äthylester, $HOCH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, zeigt, daß auch eine Alkylierungsreaktion eintritt. Ein tellurhaltiges Zwischenprodukt konnte nicht gefaßt werden.

S. Majmudar dankt der ALEXANDER VON HUMBOLDT-STIFTUNG für die Gewährung eines Stipendiums herzlich.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

Äthylensulfon: In die destillierte und mit Na getrocknete Lösung von 9.6 g CH_2N_2 ¹⁴⁾ in Äther (500 ccm) wurde unter Kühlung mit Eis/Kochsalz 30 Min. lang SO_2 eingeleitet. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand (8.1 g) bei 64°/0.3 Torr rektifiziert. Ausb. 7.35 g (70% d. Th.) *Äthylensulfon*, Schmp. 19°. Der Rückstand (0.5 g) ist in der Hauptsache polymeres Äthylensulfon.

Methyl-alkyl-sulfite: Zur Herstellung wurde in allen Fällen analog verfahren. In eine mit KOH getrocknete Lösung von 6.8 g CH_2N_2 in 400 ccm Petroläther (50–66°), die in einer Kältemischung auf -15° vorgekühlt war, ließ man beispielsweise 45 g reinen, mit SO_2 gesättigten *Isopropylalkohol* unter Rühren eintropfen, wobei die Temperatur unter kräftiger N_2 -Entwicklung auf -10° anstieg. Das abdestillierte Lösungsmittel enthielt keinen Methylisopropyl-äther. Der Rückstand (16.2 g) wurde fraktioniert destilliert und gab 14.1 g (63.1% d. Th.) *Methyl-isopropyl-sulfit*, Sdp.₁₂ 42°, und 0.9 g (12.1% d. Th.) *Äthylensulfon*, Sdp._{0.3} 66°.

Dimethylsulfit, $C_2H_6O_3S$	(110.1)	Ber. C 21.82 H 5.49 S 29.12 Gef. C 22.12 H 5.47 S 29.33
Methyl-äthyl-sulfit, $C_3H_8O_3S$	(124.2)	Ber. C 29.01 H 6.49 S 25.81 Gef. C 29.23 H 6.37 S 25.52
Methyl-isopropyl-sulfit, $C_4H_{10}O_3S$	(138.2)	Ber. C 34.76 H 7.29 S 23.19 Gef. C 34.85 H 7.26 S 23.02

*) Die Schmelzpunkte sind mit dem Heizmikroskop von Bock, Frankfurt a. M., bestimmt. Siedepunkte nicht korrigiert.

¹³⁾ TH. CURTIUS, J. prakt. Chem. [2] **38**, 396 [1888].

¹⁴⁾ F. ARNDT, Organic Syntheses, Coll. Vol. II, S. 165, Verlag J. Wiley & Sons, Inc. New York 1950.

Methyl-tert.-butyl-sulfit, $C_5H_{12}O_3S$ (152.2)	Ber. C 39.45 H 7.94 S 21.06 Gef. C 39.77 H 7.95 S 21.45
Methyl-cyclohexyl-sulfit, $C_7H_{14}O_3S$ (178.2)	Ber. C 47.18 H 7.92 S 17.99 Gef. C 46.91 H 7.81 S 18.11
Methyl-cyclohexyl-äther, $C_7H_{14}O$ (114.2)	Ber. C 73.62 H 12.36 Gef. C 73.85 H 12.44
Methyl-benzyl-sulfit, $C_8H_{10}O_3S$ (186.2)	Ber. C 51.60 H 5.41 S 17.21 Gef. C 51.92 H 5.26 S 17.16
Methyl-benzyl-äther, $C_8H_{10}O$ (122.2)	Ber. C 78.63 H 8.25 Gef. C 78.66 H 8.37

Pyrolysen

1. 10.0 g *Methyl-cyclohexyl-sulfit* wurden in einem Destillierkolben mit absteigendem Kühler auf 135° erhitzt. Unter stürmischer Entwicklung von SO_2 ging eine farblose Flüssigkeit (4.9 g) über und es blieb nur ein geringer bräunlicher Rückstand. Das Destillat wurde rektifiziert und gab reinen *Cyclohexyl-methyl-äther*, Sdp.₁₁ 35° , 77% d. Th.

2. 3.5 g *Methyl-benzyl-sulfit* wurden i. Vak. der Wasserstrahlpumpe im Destillierkolben erhitzt. Bei 110° trat farblose Zersetzung unter Abgabe von SO_2 ein und *Benzyl-methyl-äther* (1.6 g, 66% d. Th.) destillierte über, Sdp.₁₁ 72° .

Glykolsulfit: Die Reaktion, mit 7.1 g *Diazomethan* in 450 ccm Petroläther ($35-50^\circ$) und 30 g SO_2 -gesätt. *Äthylenglykol* bei 0 durchgeführt, dauerte 2½ Stdn. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde bei 34–41/20 Torr *Glykol-monomethyläther* (2.5 g) und bei 65–71/20 Torr rohes *Glykolsulfit* (4.8 g) erhalten. Danach ging ein untrennbares Gemisch von Glykol und Äthylensulfid über. Die 2. Fraktion wurde zur Entfernung wasserlöslicher Bestandteile in 100 ccm Äther aufgenommen, zweimal mit je 50 ccm Wasser kräftig durchgeschüttelt, die Ätherlösung mit Na_2SO_4 getrocknet und der Rückstand rektifiziert: 2.9 g (14% d. Th.) *Glykolsulfit*, Sdp.₁₂ 65° .

Glykol-monomethyläther, $C_3H_8O_2$ (76.1)	Ber. C 47.35 H 10.59 Gef. C 47.42 H 10.35
--	--

Glykolsulfit, $C_2H_4O_3S$ (108.1)	Ber. C 22.22 H 3.73 S 29.66 Gef. C 22.33 H 3.77 S 29.46
------------------------------------	--

*Einwirkung von SO_2 auf Diphenyldiazomethan in Äthanol*¹⁰⁾: In die gekühlte Lösung von 10 g *Diphenyldiazomethan* in 30 ccm absol. Äthanol wurde SO_2 eingeleitet. Die rote Farbe verschwand unter Abscheidung eines fast farblosen krist. Niederschlags. Er wurde durch Zusatz von Petroläther vervollständigt, abfiltriert (8.1 g = 57% d. Th.) und aus CS_2 umkristallisiert: *Diphenylmethansulfonsäure-äthylester* (I) oder *Benzhydryl-äthyl-sulfit* (II), Schmp. 71.5° .

$C_{15}H_{16}O_3S$ (276.3)	Ber. C 65.20 H 5.84 S 11.56	Gef. C 65.05 H 5.77 S 11.72
----------------------------	-----------------------------	-----------------------------

Das Filtrat hinterließ nach Abdampfen der Lösungsmittel i. Vak. eine farblose Flüssigkeit, aus der 2.8 g *Benzhydryl-äthyl-äther* (25.4% d. Th.) fraktioniert wurde, Sdp._{0.5} 97° .

$C_{15}H_{16}O$ (212.3)	Ber. C 84.86 H 7.59	Gef. C 84.75 H 7.38
-------------------------	---------------------	---------------------

Pyrolyse des schwefelhaltigen Esters I bzw. II: 5.0 g des Esters vom Schmp. 71.5° wurden in einem Destillierkolben i. Vak. der Wasserstrahlpumpe auf 140° erhitzt, wobei SO_2 entwich. Anschließend Destillation an der Ölpumpe gab 3.1 g (82% d. Th.) *Benzhydryl-äthyl-äther*, Sdp._{0.5} 97° .

Dimethylselenit: Zu 450 ccm Petroläther (50–66°) mit 7.3 g CH_2N_2 ließ man unter Rühren und Kühlung auf 5° in H_2 -Atmosphäre die Lösung von 20 g frisch subl. SeO_2 in absol. *Methanol* zutropfen, wobei sich stürmisch N_2 entwickelte; gegen Schluß schied sich eine zweite flüssige Phase aus. Bei der Destillation i. Vak. wurde zwischen 62–68°/12 Torr eine farblose Fraktion erhalten; dabei schied sich bereits etwas SeO_2 im Kolben ab. Rektifizierung ergab 6.4 g (34% d. Th.) *Dimethylselenit*, Sdp.₁₂ 66°.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{Se}$ (157.0) Ber. Se 50.28 Gef.¹⁵⁾ Se 50.98

Alle Operationen wurden in der Dunkelkammer bei schwachem Licht ausgeführt. Man muß sich hüten, die Substanzen auf die Haut zu bringen, da sie Ekzeme verursachen.

Methyl-äthyl-selenit: In gleicher Weise wie oben beschrieben wurden aus 6.8 g CH_2N_2 in 400 ccm Petroläther und 20 g SeO_2 in 100 ccm absol. *Äthanol* 11.3 g (41% d. Th.) *Methyl-äthyl-selenit* erhalten, Sdp.₁₁ 72°.

$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3\text{Se}$ (171.1) Ber. Se 46.16 Gef.¹⁵⁾ Se 46.36

Beide Ester sind in Wasser und Alkohol leicht löslich; in Kohlenwasserstoffen sinken sie zu Boden. Gegen anorganische Säuren scheinen sie recht stabil zu sein; sie reagieren auch nicht sofort mit NH_3 oder Bromwasser. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und FeCl_3 geben farblose Niederschläge.

Einwirkung von Diazoessigester und SO_2 auf Alkohole

1. *Methanol*: Ein Rundkolben (100 ccm) mit Rückflußkühler, Thermometer und Zu- und Ableitung für Gase wurde mit 12.0 g frisch dest. *Diazoessigsäure-äthylester* und 50 ccm absol. *Methanol* beschickt. Beim Einleiten von SO_2 begann eine schwache N_2 -Entwicklung, die bei 50° lebhaft wurde. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. bei 50° war sie beendet und die gelbe Farbe verschwunden. Das überschüss. *Methanol* wurde dann abdestilliert und die zurückbleibende farblose Flüssigkeit rektifiziert. 12.2 g (98% d. Th.) *Methoxyessigester*, Sdp.₁₂ 42°.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ (118.1) Ber. C 50.85 H 8.53 Gef. C 50.70 H 8.34

Ein gleicher Versuch ohne SO_2 gab nach 3 Stdn. 10.9 g *Diazoessigester* zurück und keinen *Methoxyessigester*.

2. *Äthanol*: Aus 10 g *Diazoessigester*, 40 ccm absol. *Äthanol* und SO_2 bei 55° erhielten wir wie oben 10.8 g (92.5% d. Th.) *Äthoxyessigsäure-äthylester*, Sdp.₁₂ 52°.

3. *Äthylenglykol*: 10 g *Glykol* wurden mit SO_2 gesättigt und portionsweise *Diazoessigsäure-äthylester* zugesetzt. Die N_2 -Entwicklung trat unter Selbsterwärmung sofort ein; der Ansatz wurde durch Wasserkühlung auf 30° gehalten. Zum Schluß wurde noch SO_2 eingeleitet. Nach Zugabe von insgesamt 22.7 g der Diazoverbindung wurde fast kein N_2 mehr entbunden. Destillation i. Vak. gab 0.4 g *Diazoessigester* zurück (42–55°/10 Torr). Dann folgte eine farblose wasserlösliche Fraktion I bei 43–53°/0.05 Torr (15.3 g) und schließlich bei 96–99°/0.05 Torr nochmals eine farblose Fraktion II (10.7 g). Der nicht mehr destillierbare Rückstand betrug nur 1.2 g.

Rektifizierung von I gab 0.7 g *Glykol* und 14.2 g (49% d. Th.) [β -*Hydroxy-äthoxy*]-essigsäure-äthylester, Sdp._{0.08} 68°.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ (148.2) Ber. C 48.64 H 8.17 Gef. C 48.78 H 8.44

II wurde mit 100 ccm Äther verdünnt und zweimal mit je 50 ccm Wasser ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Destillation gab 9.9 g (22% d. Th.) *Äthylens-bis-[hydroxy-essigsäure-äthylester]*, Sdp._{0.08} 108°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (234.2) Ber. C 51.28 H 7.75 Gef. C 51.30 H 7.55

¹⁵⁾ H. D. K. DREW und CH. R. PORTER, J. chem. Soc. [London] 1929, 2091.

Durch sechswöchige Einwirkung von konz. NH_3 wurde das *Diamid* erhalten (99% d. Th.), aus Äthanol Schmp. 184° .

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (176.2) Ber. C 40.90 H 6.86 N 15.90 Gef. C 41.30 H 6.73 N 15.66

4. *Cyclohexanol*: In der bei Methanol benutzten Anordnung wurden 15 g *Cyclohexanol* und 20 g *Diazoessigester* mit SO_2 behandelt. Die N_2 -Entwicklung wurde erst bei 80° merkbar und war bei 110° noch träger als dort bei 50° ; erst nach 4 Stdn. war die Diazoverbindung umgesetzt (Säureprobe). Überschüssiges *Cyclohexanol* wurde i. Vak. der Wasserstrahlpumpe abdestilliert (10.9 g). An der Ölpumpe wurden 8.4 g (26% d. Th.) unreiner *Cyclohexyloxy-essigsäure-äthylester* erhalten, Sdp._{0.1} $62-66^\circ$.

Amid (90% d. Th.), nacheinander aus Aceton, Äthanol und Cyclohexan krist., farblose Nadeln, Schmp. 97° .

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (157.2) Ber. C 61.12 H 9.62 N 8.91 Gef. C 61.10 H 9.66 N 8.97

5. *Isopropylalkohol*: Ein Gemisch von 15 g *Diazoessigester* und 50 ccm *Isopropylalkohol* wurde unter Einleiten von SO_2 10 Stdn. im Sieden (82°) gehalten, da bei tieferer Temperatur keine Reaktion stattfand. Nach dem Abdestillieren des nicht umgesetzten Alkohols ging bei $50-70^\circ/12$ Torr ein farbloses Destillat über. Weder durch Rektifikation noch über das Amid ließ sich daraus ein einheitlicher Stoff erhalten.

6. *tert.-Butylalkohol*: Auch hier war erst beim Sieden (83°) eine Umsetzung zu erreichen, doch waren weder das Destillat noch ein Amid daraus in reine Stoffe aufzutrennen.

7. *Anilin*: Eine Mischung von 20 g *Diazoessigester* und 16.5 g reinem *Anilin* wurde unter Einleiten von SO_2 auf 100° erhitzt. Nach $11\frac{1}{2}$ Stdn. war die anfangs lebhafteste N_2 -Entwicklung beendet. Destillation ergab 30.2 g (94% d. Th.) *Phenylglycin-äthylester*, Sdp._{0.3} 100° , der alsbald kristallisierte. Schmp. 58° (Lit.¹³⁾: $58-59^\circ$).

Einwirkung von Diazoessigsäure-äthylester und SeO_2 auf Alkohole

1. *Äthanol*: In der Dunkelkammer wurden unter H_2 20 g SeO_2 in 100 ccm absol. Äthanol mit 18 g *Diazoessigester* vermischt. Die N_2 -Entwicklung kam erst bei ca. 70° in Gang, wurde bald ziemlich heftig und war nach $11\frac{1}{2}$ Stdn. beendet. Eine geringe Menge rotes Selen schied sich kolloidal aus. Bei der Destillation ging nach dem überschüssigen Alkohol bei $48/11$ Torr ein erstes Destillat (7.4 g) und bei $44/0.3$ Torr ein zweites (12.4 g) über. Gleichzeitig schied sich SeO_2 aus. Die erste Fraktion war *Äthoxyessigsäure-äthylester*.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ (132.2) Ber. C 54.51 H 9.15 Gef. C 54.50 H 8.91

Das zweite Destillat ließ sich nur unter teilweiser Zersetzung rektifizieren, die durch Licht noch beschleunigt wird. Dabei schied sich SeO_2 aus, und es bildeten sich neue Anteile der ersten Fraktion. Die farblose Flüssigkeit hat einen reizenden Geruch und raucht an der Luft. Nach rascher Destillation unter H_2 hat sie annähernd die Zusammensetzung des Carbäthoxy-methyl-selenigsäure-äthylesters:

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Se}$ (243.1) Ber. C 29.60 H 4.97 Se 32.48

Gef. C 27.63, 27.50 H 5.44, 5.42 Se 30.95, 31.06

2. *Methanol*: In gleicher Weise konnten aus absol. *Methanol*, SeO_2 und *Diazoessigester* sowohl Dimethylsulfid wie ein selenhaltiges, noch zersetzlicheres Destillat erhalten werden.

3. *Glykol* reagiert in Gegenwart von SeO_2 rasch mit *Diazoessigester*. Auf die Aufarbeitung wurde verzichtet.

Einwirkung von *Diazoessigester* und TeO_2 auf Glykol: 20 g *Diazoessigsäure-äthylester*, 10 g *Äthylenglykol* und 16 g TeO_2 wurden 4 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Es entwich

viel Gas, und graues Tellur (0.2 g) schied sich aus. Der Kolbeninhalt wurde mit Benzol aufgenommen, filtriert und fraktioniert. Außer Benzol und Glykol (5 g) wurden 2.9 g [β -Hydroxy-äthoxy]-essigsäure-äthylester erhalten, Sdp._{0.08} 68°.

$C_6H_{12}O_4$ (148.2) Ber. C 48.62 H 8.16 Gef. C 48.56 H 7.88

Der Rückstand wog 9.8 g. Ein tellurhaltiges Destillat wurde nicht gefunden.

Lebenslauf

Ich, Suresh Majmudar, wurde am 26. Januar 1928 als Sohn des Rasbihari Majmudar und seiner Ehefrau Premila Majmudar in Bombay/Indien geboren. Nach siebenjährigem Besuch der Volksschule in Navsari (Indien) trat ich im Jahre 1940 in das Gymnasium zu Navsari ein. Im Jahre 1944 legte ich die Reifeprüfung ab und besuchte die Universität in Bombay bis 1949. Nach meiner erfolgreichen B. Sc. (Hons) Prüfung als Chemiker studierte ich weiter am Department of Technology, University of Bombay. Wegen zweimaliger Erkrankung war es mir nicht möglich, die letzte Prüfung zu absolvieren. In der Zwischenzeit hatte ich eine Stelle als Betriebs-Chemiker bei einer indischen Firma, The Atol Products Ltd. angenommen. Im Jahre 1952 bekam ich von der indischen Regierung ein Stipendium, um die Farbenfabriken Bayer (Deutschland) als Praktikant zu besuchen. Hier arbeitete ich 15 Monate lang. Seit November 1954 arbeite ich in Erlangen, um die vorliegende Arbeit fertigzustellen und um zu promovieren.

